

Bodenbeschaffenheit

Gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB) und Organochlorpestiziden (OCP)
(ISO/CD 10382 : 1995)

DIN
ISO 10382

Einsprüche bis 31. Mrz 1998

ICS 13.080

Soil quality – Gas chromatographic determination of the contents of polychlorinated biphenyls (PCB) and organochlorpesticides (OCP)
(ISO/CD 10382 : 1995)

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten an den Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin).

Das internationale Schriftstück ISO/CD 10382 : 1995-07-10, "Soil quality – Gas chromatographic determination of the contents of polychlorinated biphenyls (PCB) and organochlorpesticides (OCP)", ist unverändert in diesen deutschen Norm-Entwurf übernommen worden.

Nationales Vorwort

Dieser Norm-Entwurf wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 "Bodenbeschaffenheit" aufgestellt. Für Deutschland war der NAW I B 3 "Boden – Chemische Bodenuntersuchungsverfahren" an der Bearbeitung beteiligt.

Da die Vorlage des Draft International Standard, ISO/DIS 10382, sich wegen der Auswertung von Ringversuchen verzögert, wird dieser Norm-Entwurf auf der Grundlage des Committee Draft (CD) veröffentlicht. Grundsätzliche methodische Änderungen werden im DIS nicht erfolgen.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

E DIN ISO 10381-1

Bodenbeschaffenheit – Probenahme – Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen
(ISO/DIS 10381-1 : 1995)

E DIN ISO 10381-2

Bodenbeschaffenheit – Probenahme – Teil 2: Anleitung für Probenahmetechniken (ISO/DIS 10381-2 : 1995)

DIN ISO 11465

Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts auf der Grundlage der Masse – Gravimetrisches Verfahren (ISO 11465 : 1993)

E DIN ISO 14507

Bodenbeschaffenheit – Probenvorbehandlung für die Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Böden (ISO/DIS 14507)

Fortsetzung Seite 2 bis 11

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Deutsche Übersetzung

Bodenbeschaffenheit – Gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB) und Organochlorpestiziden (OCP)

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm beschreibt ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von sieben polychlorierten Biphenylen und siebzehn Organochlorpestiziden in Böden. Diese Norm ist auf alle Arten von Böden anwendbar.

Die untere Bestimmungsgrenze ist von den verwendeten Geräten und der Qualität der für die Extraktion der Bodenprobe und der zur Reinigung des Extraktes eingesetzten Chemikalien abhängig. Bei den in dieser Norm beschriebenen Bedingungen können Bestimmungsgrenzen von 0,01 mg/kg (berechnet als Trockensubstanz) erreicht werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil der vorliegenden Internationalen Norm sind. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Internationalen Norm waren die angegebenen Ausgaben gültig. Alle Normen unterliegen der Überarbeitung. Vertragspartner, deren Vereinbarungen auf dieser Internationalen Norm basieren, werden gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, ob die jeweils neuesten Ausgaben der im folgenden genannten Normen angewendet werden können. Die Mitglieder von IEC und ISO führen Verzeichnisse der gegenwärtig gültigen Internationalen Normen.
(Wird ergänzt).

3 Grundlage des Verfahrens

Nach geeigneter Vorbehandlung wird die Untersuchungsprobe mit einer Kohlenwasserstofflösung extrahiert. Der Extrakt wird konzentriert; polare Verbindungen werden entfernt, indem der konzentrierte Extrakt durch eine mit Aluminiumoxid gefüllte Säule gegeben wird. Das Eluat wird konzentriert und über kieselgelgefüllte Säulen in zwei Fraktionen geteilt. Die erste Fraktion enthält die PCB sowie die unpolaren OCP; die zweite Fraktion enthält die mehr polaren OCP.

Elementarer Schwefel wird aus der ersten Fraktion durch Behandlung mit Tetrabutylammoniumsulfitreagens entfernt.

Beide Fraktionen werden getrennt konzentriert und gaschromatographisch analysiert. Die verschiedenen Verbindungen werden über eine Kapillarsäule mit einer immobilen Phase geringer Polarität getrennt. Die Bestimmung erfolgt mittels eines Elektroneneinfangdetektors (ECD).

PCB und OCP werden durch Vergleiche der Retentionszeiten und Peakhöhen (oder Peakflächen) gegen hinzugefügte interne Standards mit den korrespondierenden Variablen einer externen Standardlösung identifiziert und quantifiziert.

Die Wirksamkeit des Verfahrens hängt von der Zusammensetzung des untersuchten Bodens ab. Das beschriebene Verfahren berücksichtigt nicht unvollständige Extraktionen aufgrund der Struktur und Zusammensetzung der Bodenprobe.

ANMERKUNG 1: Zur Absicherung der Identität ermittelter Verbindungen sowie der gemessenen Konzentrationen sind weitere Untersuchungen erforderlich. Zunächst erfolgt die Absicherung über die Wiederholung der gaschromatographischen Analyse bei Verwendung einer Säule mit abweichender Polarität. Weiterhin kann der Extrakt durch Gaschromatographie mit anschließender Massenspektroskopie untersucht werden.

Andere nichtflüchtige Organochlorverbindungen, z. B. Chlorbenzole, können nach diesem Verfahren ebenfalls identifiziert und quantifiziert werden.

4 Chemikalien

Alle Chemikalien müssen anerkannten Reinheitsgraden entsprechen. Es ist zu prüfen, ob die Chemikalien für den erforderlichen Umfang der Gehalte anwendbar sind, und daß sie frei von störenden Verbindungen sind. Besonders falls Gehalte im Bereich der Bestimmungsgrenze zu messen sind, müssen Chemikalien verwendet werden, die für die Rückstandsanalytik geeignet sind.

4.1 Petrolether (Kochpunkt 40 °C bis 60 °C).

4.2 Aceton

4.3 n-Hexan

4.4 Diethylether

4.5 Natriumsulfat, wasserfrei, mindestens für 3 h bei 500 °C erwärmt. Wasserfreies Natriumsulfat sollte sorgfältig verschlossen aufbewahrt werden.

4.6 Aluminiumoxid W 200, alkalisch oder neutral, Aktivität Super I nach Brockmann.

4.7 Aluminiumoxid, mit 11 % Wasser deaktiviert. Zu 89 g Aluminiumoxid (4.6) 11 g Wasser hinzugeben. Schütteln bis keine Klumpen mehr vorhanden sind. Das Aluminiumoxid vor Verwendung für etwa 16 h unter Luftabschluß stehen lassen.

4.8 Kieselgel, 60 µm bis 200 µm, mit 5 % Wasser deaktiviert. 95 g Kieselgel für mindestens 24 h im Ofen bei 150 °C erwärmen. Dann im Exsikkator abkühlen lassen und 5 g Wasser zugeben. Schütteln bis keine Klumpen mehr vorhanden sind. Das Kieselgel vor Verwendung für etwa 16 h unter Luftabschluß stehen lassen.

ANMERKUNG 2: Für jede neue Serie Aluminiumoxid oder Kieselgel sollte das Elutionsmuster gegen eine Standardlösung mit PCB und OCP geprüft werden. Falls erforderlich, ist die Deaktivierung des Adsorbens einzustellen (siehe 7.4).

4.9 Standards

4.9.1 Polychlorierte Biphenyle

PCB-28: 2,4,4'-Trichlorbiphenyl	(CAS-Nummer: 7012-37-5)
PCB-52: 2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	(CAS-Nummer: 35693-99-3)
PCB-101: 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	(CAS-Nummer: 37680-37-2)
PCB-118: 2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	(CAS-Nummer: 31508-00-6)
PCB-138: 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	(CAS-Nummer: 35056-28-2)
PCB-153: 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	(CAS-Nummer: 35065-27-1)
PCB-180: 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	(CAS-Nummer: 35065-29-3)

*) Registrierung durch Chemical Abstracts Service.

ANMERKUNG 3: Die Nummern 28, 52 usw. stimmen mit den Folgenummern der chlorierten Biphenyle nach den IUPAC-Regeln für die Benennung von organischen Verbindungen überein.

4.9.2 Organochlorpestizide

Hexachlorbenzol (HCB)	(CAS-Nummer: 118-74-1)
α-Hexachlorcyclohexan (α-HCH)	(CAS-Nummer: 319-84-6)
β-Hexachlorcyclohexan (β-HCH)	(CAS-Nummer: 319-85-7)
γ-Hexachlorcyclohexan (γ-HCH)	(CAS-Nummer: 58-89-9)
Aldrin	(CAS-Nummer: 390-00-2)
Dieldrin	(CAS-Nummer: 60-57-1)
Endrin	(CAS-Nummer: 72-20-8)
Heptachlor	(CAS-Nummer: 76-44-8)
cis-Heptachlorepoxyd	(CAS-Nummer: 28044-83-9)
trans-Heptachlorepoxyd	(CAS-Nummer: 1024-57-3)
α-Endosulfan	(CAS-Nummer: 959-98-7)
p,p'-DDE	(CAS-Nummer: 72-54-9)
o,p'-DDD	(CAS-Nummer: 53-19-0)
o,p'-DDT	(CAS-Nummer: 784-02-6)
p,p'-DDD	(CAS-Nummer: 72-54-8)
o,p'-DDE	(CAS-Nummer: 3424-82-6)
p,p'-DDT	(CAS-Nummer: 50-29-3)

4.9.3 Interne Standards

PCB-143 : 2,2',3,4,5,6'-Hexachlorbiphenyl	(CAS-Nummer: 68194-15-0)
PCB-155 : 2,2',4,4',6,6'-Hexachlorbiphenyl	(CAS-Nummer: 33979-03-2)

4.10 Tetrabutylammonium-Reagenz (TBA-Sulfit-Reagenz)

Tetrabutylammoniumhydrogensulfatlösung in einer Mischung aus gleichen Volumenanteilen Wasser und 2-propanol, $c((C_4H_9)_4NHSO_4) = 0,1 \text{ mol/l}$, mit Natriumsulfit sättigen. 25 g Natriumsulfit sollten für 100 ml Lösung ausreichen.

5 Geräte

Übliche Laboratoriumsglasgeräte.

Alle Glasgeräte sollten vor Verwendung sorgfältig gereinigt werden, vorzugsweise mittels einer Spülmaschine unter Verwendung eines üblichen Reinigungsverfahrens. Anschließend ist mit Aceton, danach mit Petrolether oder Hexan zu spülen.

5.1 Glasprobenflaschen, Nennvolumen 1 l, mit Drehverschluß und Polytetrafluorethen-(PTFE-)Dichtung.

5.2 Schüttleinrichtung mit horizontaler Bewegung (200 bis 300 Bewegungen je Minute).

5.3 Wasserbad, bis 100 °C regelbar.

5.4 Schütteltrichter, Nennvolumen 2 l.

5.5 Erlenmeyer-Kolben, Nennvolumen 500 ml.

5.6 Verdampfer, z. B. Kuderna-Danish-Typ.

5.7 Quarzwolle oder silanisierte Glaswolle mit Petrolether oder Hexan gespült.

ANMERKUNG 4: Das Arbeiten mit Quarzwolle birgt Gesundheitsrisiken durch die Freisetzung feiner Quarzpartikel. Das Inhalieren dieser Partikel sollte durch Verwendung eines Abzugsschranks und Tragen einer Staubmaske vermieden werden.

5.8 Siedesteine, aus Glas oder Porzellan, gespült mit Petrolether oder Hexan.

5.9 Kalibrierröhrchen, Nennvolumen 15 ml, mit Glasstopfen.

5.10 Chromatographieröhrchen (siehe Bild 1).

5.11 Gaschromatograph, ausgerüstet mit einem nichtdiskriminierenden Injektionssystem, Kapillarsäule und Elektroneneinfangdetektor (ECD), ^{63}Ni .

ANMERKUNG 5: Das Arbeiten mit einer abgeschirmten radioaktiven Quelle, wie in einem ECD enthalten, erfordert eine Erlaubnis auf der Grundlage nationaler Regelungen.

Gaschromatographen, die mit zwei Detektoren ausgestattet sind sowie mit einer Einrichtung zum Anschluß von zwei Kapillarsäulen an dasselbe Injektionssystem sind für diese Analysen sehr gut geeignet; mit dieser Gerätekonfiguration kann die Bestätigungsanalyse simultan durchgeführt werden.

5.12 Kapillarsäulen

Hartglassäulen mit einer Länge von 50 m, innerer Durchmesser 0,22 mm, und beschichtet mit vernetztem Polysiloxan. Andere Säulen können ebenfalls verwendet werden, allerdings wird in einigen Fällen nur eine unzureichende Trennung erreicht.

Eine Säule beschichtet mit einer mäßig polaren Phase, z. B. CP-Sil 19, OV 1701, wird zur Absicherung des erhaltenen Ergebnisses verwendet.

ANMERKUNG 6: Angaben zur Verweildauer für PCB und OCP in den mit CP-Sil 8 und CP-Sil 19 beschichteten Kapillarsäulen enthält Anhang A.

6 Herstellung der Standardlösungen

6.1 Herstellung der PCB- und OCP-Standardlösungen

Individuell konzentrierte Einzelstandardlösungen von 0,4 mg/ml in Petrolether herstellen, indem etwa $10 \text{ mg} \pm 0,1 \text{ mg}$ jedes Standards (4.9) in 25 ml Petrolether gelöst werden.

ANMERKUNG 7: Zunächst ist die Reinheit der Standards durch Erstellen eines Gaschromatogramms der betreffenden Lösungen zu prüfen. Vorzugsweise ist hierzu ein vergleichsweise unspezifischer Detektor zu verwenden, z. B. ein Flammenionisationsdetektor (FID) oder ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD).